

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Doc. 1 on ss 21 from DWPI using A12

©Derwent Information

Prepn. of modified sodium di:silicate - by adding aluminium and/or boron component to sodium silicate soln. contg. oxide(s) of silicon and sodium in specific ratio, homogenising and sintering for crystallising

Patent Number: JP04260610

International patents classification : C01B-033/32

• Abstract :

JP04260610 A Preparation of modified sodium disilicate comprises adding to a sodium silicate soln with a SiO₂/Na₂O mol ratio of 1.9-3.2 an aluminium and/or boron component at 0.5-2.0 mol% w.r.t. Si, homogenising, and sintering to crystallise. The homogenised soln. is pref. introduced directly to a heating zone kept at temp. of the crystallisation temp zone and sintered to crystallise. USE/ADVANTAGE - The sodium disilicate obtd is used as a water softener. Dehydration and crystallisation are carried out simultaneously and therefore high productivity can be achieved. The sodium disilicate obtd has high ion-exchanging ability and low hygroscopicity. In an example, To 100 Kg of sodium silicate No. 1 (14.03 wt. % Na₂O, 30.16 wt.% SiO₂, SiO₂/Na₂O mol ratio = 2.22), 1.7 kg of sodium aluminate (19.6 wt.% Na₂O, 15.6 wt.% Al₂O₃) and 1.8 kg of flaked sodium hydroxide were added and stirred at ordinary temp to prepare a homogeneous soln. The soln. was introduced slowly to the entrance of the soaking zone of a rotary kiln kept at 800degC and sintered for an average residence time of 15 min. The lump formed was removed and crushed. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : JP04260610 A 19920916 DW1992-44 C01B-033/32 4p * AP: 1991JP-0103237 19910214
Priority n° : 1991JP-0103237 19910214
Covered countries : 1
Publications count : 1

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (NIPC) NIPPON CHEM IND CO LTD

• Accession codes :

Accession N° : 1992-360500 [44]
Sec. Acc. n° CPI : C1992-159983

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D04-A01C D11-B11
 E31-P05C
Derwent Classes : D15 D25 E34
Compound Numbers : 9244-C2001-P

• Update codes :

Basic update code : 1992-44

特開平4-260610

(43) 公開日 平成4年(1992)9月16日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 33/32

6750-4G

審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁)

(21) 出願番号 特願平3-103237

(22) 出願日 平成3年(1991)2月14日

(71) 出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目15番1号

(72) 発明者 奥水 仁

東京都江東区亀戸9-15-1 日本化学工業株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 馬場 英明

東京都江東区亀戸9-15-1 日本化学工業株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 小川 喜久子

東京都江東区亀戸9-15-1 日本化学工業株式会社研究開発本部内

(54) 【発明の名称】 改質珪酸ナトリウムの製造方法

(57) 【要約】

【構成】本発明は、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が1.9～3.2の珪酸ナトリウム溶液に、 Si に対し0.5～2.0モル%のアルミニウム又は/およびボロン成分を添加して均質化した後、次いで焼成してイオン交換能が高い吸湿性の小さい結晶に転化させる。焼成方法は、均質化溶液を結晶化温度域に保持された加熱ゾーン中に直接導入させることが好ましい。

【効果】珪酸ナトリウム溶液に、アルミニウム又は/およびボロン成分を添加することで、転化した珪酸ナトリウムの結晶構造中の Si^{4+} の一部を Al^{3+} 又は B^{3+} で同型置換することができ、且つ、単純なプロセスでイオン交換能が高い吸湿性の小さい改質珪酸ナトリウムを生産することができる。無機イオン交換体、とくに合成洗剤用ビルダーの素材として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】モル比 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ が 1.9～3.2 の珪酸ナトリウム溶液に Si に対し、0.5～2.0モル%のアルミニウム又は／およびボロン成分を添加して均質化した後、次いで焼成して結晶化することを特徴とする改質珪酸ナトリウムの製造方法。

【請求項2】請求項1記載の均質化溶液を結晶化温度域に保持された加熱ゾーン中に直接導入して焼成結晶化することを特徴とする改質珪酸ナトリウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、改質珪酸ナトリウムを工業的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来技術】層状の結晶性珪酸ナトリウム、とくに固体珪酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) がカチオン交換性を有し、ゼオライトAと同様硬水軟化剤として用いられることが知られている。この固体珪酸ナトリウムの工業的製法は古くから知られていますが、工業的なものは $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比2近くの水ガラスを加熱脱水して得られる脱水物または同組成のガラスを600～900℃の温度域で焼成して結晶化させる技術が代表的な方法となっている。

【0003】上記のプロセスを発展させた珪酸ナトリウムの工業的製造技術として、含水無定形の珪酸ナトリウムを加熱脱水し、脱水された反応混合物に種結晶として製品化された結晶性珪酸ナトリウムの一部を還流して脱水および加熱焼成する方法（特開昭60-239320号公報）、前記の結晶性珪酸ナトリウムの一部を還流を移動固体層を有する500～800℃の加熱帯域に還流する方法（特開昭63-310717号公報）が提案されている。

【0004】このうち、前者の方法は、結晶性の良好な珪酸ナトリウムを得ることはできるが、連続生産する際に脱水と結晶化の2工程が必要となるうえ、製品の一部還流工程の導入によって熱効率および生産性が悪くなる。また、後者の方法は含水無定形珪酸ナトリウム溶液を噴霧乾燥することにより加熱時にキルン内壁に融着したり発泡する現象を制御することにあるが、同様に熱効率及び生産性の面からは問題点が多い。更に、上記方法で生成される結晶性珪酸ナトリウムは、いわゆる層状構造を有するカチオン交換性のものであるが、ゼオライトAに比べてイオン交換性が劣り、また、耐水性も充分でない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、熱効率および生産性を低下させることのなしに、また、イオン交換能を増大させ、耐水性を付与した結晶性層状珪酸ナトリウムを効率的に得るための製造技術について研究を重ねた結果、アルミニウム又は／およびボロン成分を添

加した珪酸ナトリウム溶液を加熱帯に導入して直接結晶化させると、上記欠点を改良した改質珪酸ナトリウムが生成し得る事実を知見した。

【0006】本発明は、この知見に基づいて開発されたもので、高いイオン交換能と小さい吸湿性を有する改質珪酸ナトリウムを工業的に製造する方法の提供を目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明が提供する改質珪酸ナトリウムの製造方法は、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比が 1.9～3.2 の珪酸ナトリウムに Si に対し、0.5～2.0モル%のアルミニウム又は／およびボロン成分を添加して均質した後、次いで焼成して結晶化することを構成上の特徴とする。

【0008】本発明において適用する原料は、工業的に生産されている珪酸ナトリウム溶液の $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比を 1.9～3.2、より好適には 1.9～2.2 の範囲に調整したものであり、このモル比調整は、例えば、珪酸ナトリウム1号に水酸化ナトリウム水溶液を添加する方法で容易におこなうことができる。 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比を前記の範囲に調整する理由は、該モル比範囲においてイオン交換性に優れるδ型結晶に富む珪酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) が効率よく生成するためである。

【0009】なお、原料として結晶性珪酸塩であるオルソ珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウムをシリカゲル、シリカゾル等でモル比調整をしたものを用いることも可能であるが、シリカゲルやシリカゾルが完全に溶解しないで残留する場合があるのであまり好ましくない。本発明は、珪酸ナトリウム溶液にアルミニウム又は／およびボロン成分を添加することが特徴の一つとなっている。この添加量は、用途によって変化するものであるが好ましくは、 Si に対し 0.5～2.0モル%の範囲である。この理由は、0.5モル%以下では、物性の改質が不充分であり、他方、2.0モル%を越えると物性の改質は充分であるが、焼成による結晶化時間が長くなった。りする。

【0010】なお、本発明で言うモル%は

$$S = 2R_2O_3 \times 100 / (\text{SiO}_2 + 2R_2O_3)$$

(RはAl又はB)

で表わされる。アルミニウム源としては、例えばアルミン酸ソーダ、可溶性アルミニウム塩が好適であり、必要に応じて水和アルミナ、各種のゼオライトまたはその前駆体たる結晶性または非晶質のアルミノシリケートが挙げられる。ボロン源としては、ホウ酸、ホウ砂、可溶性ホウ酸塩などが好適である。

【0011】前記混合物は、均質化するまで十分攪拌する。すなわち、アルミニウム又は／およびボロン成分の種類や添加量においては、添加後混合物は一時的に沈殿

物が生成し易いが攪拌又は／および加熱の操作を続けることにより、上記成分を溶解又は均一拡散させることができる。次いで、前記均質化混合液を加熱脱水焼成処理して結晶化する。

【0012】この場合、本発明は、この混合溶液を、そのまま直接に結晶化温度域に保持された加熱ゾーン中に導入することが望ましい。結晶化温度域に保持された加熱ゾーンとは、前記混合溶液が脱水してジ珪酸ナトリウムの結晶が生成する温度範囲に設定保持された加熱帯域をいう。設定される結晶化温度は、500℃以上、好ましくは680～830℃の範囲の温度域であり、この温度域において高いイオン交換能を示す δ 型結晶主体のアルミニウム又は／およびボロン成分が一部置換した改質ジ珪酸ナトリウムに転化する。本発明で言う改質ジ珪酸ナトリウムとは、結晶性層状ジ珪酸ナトリウムの結晶構造中で Si^{4+} の一部が Al^{3+} 又は B^{3+} で同型置換されているものであるが、結晶構造においては基本的に $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ と異なることはなく層状を有する。

【0013】珪酸ナトリウム溶液を結晶化温度域の加熱ゾーンに直接導入するプロセスを採用する場合、結晶化温度とともに結晶化時間が重要である。結晶化時間は、導入する加熱区域においてジ珪酸ナトリウム溶液が脱水・固化および結晶化するに要する時間であり、通常、原料となる珪酸ナトリウム溶液の濃度、導入速度および珪酸ナトリウム固形物の移動状況等によって変動する。しかし、結晶化時間は結晶が δ 型から α 型へと変態する段階までの短時間内に設定することが肝要で、長くとも3時間以内、好ましくは1時間以内とする。加熱手段としては、電気炉による静的加熱方法あるいはロータリーキルンのような動的加熱などいずれの方法を適用することもできるが、本発明の目的には後者の方法を選択することが量産的に有利である。

【0014】珪酸ナトリウム溶液をロータリーキルンに直接導入する際には、導入と同時に溶液は激しく蒸発脱水し、発泡して管壁に付着する現象を起こす。このため、ロータリーキルンの付着傾向の強い管壁部位に、付着した固形物を取り除くスクレパーを付設しておくことが望ましい。加熱処理により固化した珪酸ナトリウムは、発泡塊の状態で徐々に加熱系内を移動し、この過程で結晶化が進行する。このようにして得られる塊状の改質ジ珪酸ナトリウムは、高比重の高い粉砕容易な形態を有するため、常法に従って粉砕処理を施すことにより所望粒度に調整されて製品として仕上げるができる。

【0015】

【作用】本発明に係る方法によれば、アルミニウム又は／およびボロン成分が珪酸ナトリウム溶液に均一に混合され、次いで均質混合物を直ちに加熱焼成するのでアルミニウム又は／およびボロン成分が珪酸ナトリウム結晶構造にドーピングして改質されやすい。得られる改質ジ珪酸ナトリウムは、結晶構造中の Si^{4+} と Al^{3+} 又は／

および B^{3+} で同型置換されたものであって、結晶格子の一部が正電荷不足の状態にあるためインターカレーション化合物を形成し易い。従って、従来のジ珪酸ナトリウムよりもイオン結合による強いイオン交換力を保持させ、加えてイオン交換能に優れたものになる。また、 Al^{3+} および B^{3+} が固溶さえることでジ珪酸ナトリウム結晶の溶解性が低下し、特に低温度での吸湿性が小さい。

【0016】

10 【実施例】以下、実施例によって更に具体的に本発明を説明する。

実施例1

珪酸ソーダ1号(Na_2O 14.03wt%, SiO_2 0.16wt%, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比2.22) 100kgにアルミン酸ソーダ(Na_2O 19.6wt%, Al_2O_3 31.5.6wt%) 1.7kgとフレーク状苛性ソーダ1.8kgを加え、常温にて十分に攪拌し均質な混合溶液を調製した。この混合溶液を、パイプを通して内温800℃に設定したロータリーキルンの均熱帯入口に徐々に導入した。原料は、内壁に接触すると同時に激しく蒸発脱水した後発泡するが、スクレパーによりかき取られ、次第に焼成された。約15分の平均滞留時間で焼成塊を搬出した後、粉砕して製品とした。

【0017】得られた生成物の Ca^{2+} イオン交換能、 Mg^{2+} イオン交換能、吸湿量を表1に示す。また、改質生成物試料をNMRスペクトルにて測定したところ、0ppmの6配位 Al^{3+} は殆ど検出されず、58ppmの4配位 Al^{3+} が大部分であった。このことから Al^{3+} が Si^{4+} に同型置換されていることが認められた。

30 【0018】なお、吸質量の試験方法は以下の方法で行った。相対湿度60%の場合は硝酸マグネシウム飽和水溶液をシャーレに入れデシケーター中に置く。次いで、あらかじめ試料を約3g取って精秤し、それを時計皿に薄く広げてデシケーターに入れ、蓋を開け72時間静置した。静置後、精秤し重量増加を測定し吸湿量を測定した。

【0019】実施例2

珪酸ソーダ1号(Na_2O 14.03wt%, SiO_2 0.16wt%, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比2.22) 100kgにホウ酸(H_3BO_3) 380g、とフレーク状苛性ソーダ1.8kgを加え、十分に攪拌し均質な混合溶液を調製した。この混合溶液を、パイプを通して内温800℃に設定したロータリーキルンの均熱帯入口に徐々に導入した。原料は、内壁に接触すると同時に激しく蒸発脱水した後発泡するが、スクレパーによりかき取られ、次第に焼成された。約15分の平均滞留時間で焼成塊を搬出した後、粉砕して製品とした。得られた生成物の Ca^{2+} イオン交換能、 Mg^{2+} イオン交換能、吸湿量を表1に示す。

50 【0020】比較例1

珪酸ソーダ1号 (Na_2O 14.03wt%, SiO_2 0.16wt%, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比 2.22) 100kg とフレーク状苛性ソーダ 1.8kg を加え、十分に攪拌し均質な混合溶液を調製した。この混合溶液を、パイプを通して内温 800℃ に設定したロータリーキルンの均熱帯入口に徐々に導入した。原料は、内壁に接触すると同時に激しく蒸発脱水した後発泡するが、ス*

*クレバーによりかき取られ、次第に焼成された。約 15 分の平均滞留時間で焼成塊を搬出した後、粉碎して製品とした。得られた生成物の Ca^{2+} イオン交換能、 Mg^{2+} イオン交換能、吸湿量を表 1 に示す。

【0021】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
結 晶 型		$\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
イ オ ン 封 止 量	Ca^{2+} [mgCaO/g]	126.4	127.5	117.1
	Mg^{2+} [mgMgO/g]	209.4	205.4	200.2
吸 湿 量	60%RH [wt%]	1.0	0.6	5.2

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、原料溶液を直接加熱帯域に導入することで、従来の脱水工程及び結晶化工程の 2 工程を一挙に行うので高い生産性を得ることができ、且つ、アルミニウム又は／およびボロン成分を添加する

ことで、ジ珪酸ナトリウムの結晶構造中の Si^{4+} の一部を Al^{3+} 又は B^{3+} で同型置換することができ、イオン交換能が高い吸湿性の小さい改質ジ珪酸ナトリウムを生産することができる。